

EUROPEAN PATENT OFFICE**Patent Abstracts of Japan**

PUBLICATION NUMBER : 05287294
PUBLICATION DATE : 02-11-93

APPLICATION DATE : 06-04-92
APPLICATION NUMBER : 04083851

APPLICANT : NIPPON OIL & FATS CO LTD;

INVENTOR : ISODA YOSHIHIRO;

INT.CL. : C11B 5/00 A23L 3/3472 A23L 3/3544 A23L 3/3544 C09K 15/06 C09K 15/34 C11B 3/14

TITLE : INHIBITOR FOR FLAVOR REVERSION OF FISH OIL AND METHOD FOR INHIBITING THE REVERSION

ABSTRACT : **PURPOSE:** To obtain an inhibitor which can persistently inhibit the flavor reversion of fish oil for a prolonged period of time by mixing a tea extract, tocopherol mainly composed of δ -component and ascorbic acid (fatty acid ester) in predetermined proportions.

CONSTITUTION: This inhibitor is produced by mixing together 1-20wt.% extract obtained by extracting tea leaves with hot ethanol, etc., 80-98.9wt.% tocopherol containing at least 50wt.% δ -tocopherol and 0.1-5wt.% ascorbic acid and/or fatty acid ester of ascorbic acid (e.g. palmitic ester of ascorbic acid). This inhibitor is added together with an emulsifier (e.g. fatty acid ester of glycerol) and a solvent (e.g. ethanol) to fish oil, so that deodorization is effected. Thus, the flavor reversion of the fish oil can be inhibited for a prolonged period of time.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japlo

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287294

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 B 5/00		2115-4H		
A 2 3 L 3/3472				
3/3544				
	5 0 1			
C 0 9 K 15/06				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-83851	(71)出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22)出願日	平成4年(1992)4月6日	(72)発明者	加藤 博史 埼玉県川口市川口5丁目15番16号サザンコ ア川口201号室
		(72)発明者	小谷 泰之 東京都品川区東大井3丁目21番28号-302 号室
		(72)発明者	磯田 好弘 茨城県牛久市田宮町466-12番地
		(74)代理人	弁理士 柳原 成

(54)【発明の名称】 魚油戻り臭抑制剤および魚油戻り臭抑制方法

(57)【要約】

【目的】 魚油の戻り臭を長期間にわたって持続的に抑制する。

【構成】 茶抽出物1~20重量%、 δ -トコフェロールを50重量%以上含有するトコフェロール80~98.9重量%、ならびにアスコルビン酸および/またはアスコルビン酸脂肪酸エステル0.1~5重量%を含んでなる魚油戻り臭抑制剤を、乳化剤および溶剤とともに魚油に添加して脱臭する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 茶抽出物1～20重量%、 δ -トコフェロールを50重量%以上含有するトコフェロール80～98.9重量%、ならびにアスコルビン酸および/またはアスコルビン酸脂肪酸エステル0.1～5重量%を含んでなることを特徴とする魚油戻り臭抑制剤。

【請求項2】 請求項1記載の魚油戻り臭抑制剤を、乳化剤および溶剤とともに魚油に添加して脱臭することを特徴とする魚油戻り臭抑制方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は魚油戻り臭抑制剤、およびこの魚油戻り臭抑制剤を魚油に添加して魚油の戻り臭を抑制する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 魚油中に含まれるエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸などの高度不飽和脂肪酸は、血小板凝集抑制作用、血液中のコレステロール低下作用および中性脂肪低下作用等の血栓性疾患に効果があり注目されている。またドコサヘキサエン酸は、人体における所在が脳、母乳、精巣、網膜等であり、乳幼児の神経系の発育に重要な役割を果たしていると考えられている。

【0003】 エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸は海産動物脂、特にカツオ、マグロ、イワシ、サバ、サンマ等の赤身の魚の油に多く含有されており、これらの高度不飽和脂肪酸またはこれらを含む魚油は、すでに軟カプセルの形態で健康食品として、また一部の一般食品として市販されている。

【0004】 エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸などの高度不飽和脂肪酸またはこれらを含む魚油が多くの薬理効果、生理機能を有しながら、健康食品以外の一般食品への利用が妨げられている理由として、これらの高度不飽和脂肪酸は非常に酸化されやすいため、脱臭を行っても戻り臭が発生し、経時的に著しい悪臭を放つことがあげられる。またこれらのエイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸は、加工中の加熱、酸素との接触などにより、酸化が加速されることも一般食品への利用が妨げられている原因となっている。

【0005】 これまで数多くの酸化防止剤、抑臭剤、マスキング剤が考案されている（例えば特開平2-55785号公報、特開平3-100093号公報）が、いずれも魚油戻り臭に対しては一時的な効果しかなく、持続力を有しない。

【0006】 一般的な酸化防止剤、抑臭剤として、すでに天然トコフェロール、茶抽出物、BHA（ブチルヒドロキシアニソール）、BHT（ブチルヒドロキシトルエン）、クエン酸、アスコルビン酸、アスコルビン酸脂肪酸エステル等が用いられているが、これらは魚油の戻り臭には効果が少ない。また市販されている製剤は、脱臭後に不活性ガスの存在下で添加する必要があるため、作

業性が悪く、さらに製剤の中には油脂に添加すると濁りを生じ、外観を悪くし商品価値を低下させるものもあり、使用できない。

【0007】 マスキング剤としてはハーブ、タイム等の香辛料、レモン等の柑橘類、またはアルコール系のものがあるが、いずれも魚油の戻り臭に対しては、初期段階では効果があるものの、長期保存する場合の戻り臭を抑えきることができない。したがって、魚油の戻り臭を防止するための有効な製剤、方法が望まれていた。

10 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記要望に応えるため、魚油戻り臭を長期間にわたり持続的に抑制でき、しかも製剤が簡便な魚油戻り臭抑制剤を提供することである。また本発明の別の目的は、上記魚油戻り臭抑制剤を用いて簡単に戻り臭を抑制することができる魚油戻り臭抑制方法を提案することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は次の魚油戻り臭抑制剤およびそれを用いた魚油戻り臭抑制方法である。

20 (1) 茶抽出物1～20重量%、 δ -トコフェロールを50重量%以上含有するトコフェロール80～98.9重量%、ならびにアスコルビン酸および/またはアスコルビン酸脂肪酸エステル0.1～5重量%を含んでなることを特徴とする魚油戻り臭抑制剤。

(2) 上記(1)記載の魚油戻り臭抑制剤を、乳化剤および溶剤とともに魚油に添加して脱臭することを特徴とする魚油戻り臭抑制方法。

【0010】 本発明で戻り臭抑制の対象とする魚油は、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等の高度不飽和脂肪酸を含有する魚油であり、一般にはマグロ、イワシ、サバ、サンマ等の赤身の魚から得られる油であるが、これらを濃縮して高度不飽和脂肪酸濃度を高めたもの、あるいはこれらと他の成分を調合した魚油も含まれる。

【0011】 本発明に用いられる茶抽出物は、緑茶、ウーロン茶、紅茶等の茶葉またはその加工品の抽出物であり、新しいものを熱エタノールまたは水で抽出したものが好ましい。また茶抽出物としては市販品も使用でき、例えば三井農林（株）製のポリフェノン（商標）、三共（株）製のサンフード（商標）等があげられる。

【0012】 本発明に用いられるトコフェロールは、 δ -体を50重量%以上含有するものであり、 δ -体100重量%のものでもよい。このようなトコフェロールは、 γ -体のほかに、 α -体、 β -体等の他のトコフェロールを含んでいてもよく、また油脂等の他の成分を含んでいてもよく、天然トコフェロールまたはこれを濃縮した濃縮トコフェロールなどが使用できる。このようなトコフェロールとしては市販のミックストコフェロールを使用することができ、具体的にはイーザイ（株）製のイーミックスD（ δ -トコフェロール含有量96%、商

標)等があげられる。

【0013】本発明に用いられるアスコルビン酸およびその脂肪酸エステルは、それぞれ単独で使用してもよいし、併用してもよい。アスコルビン酸脂肪酸エステルとしては、例えばアスコルビン酸のパルミチン酸エステル、ステアリン酸エステル等があげられる。

【0014】各成分の配合割合は、茶抽出物が1~20重量%、好ましくは5~10重量%、トコフェロールが80~98.9重量%、好ましくは89.5~94.9重量%、アスコルビン酸および/またはその脂肪酸エステルが0.1~5重量%、好ましくは0.1~0.5重量%である。ここで茶抽出物、アスコルビン酸およびその脂肪酸エステルは純度100%として計算し、トコフェロールは δ -トコフェロールを50重量%以上含むものとして計算する。

【0015】本発明の魚油戻り臭抑制剤は、各成分を混合することにより得られる。この混合物は、トコフェロール中に他の成分が溶解または分散した状態で得られるが、場合によっては、乳化剤を使用し、油脂その他の溶剤中に乳化ないし分散させてもよい。

【0016】本発明の魚油戻り臭抑制剤はそのまま、または溶媒等に分散または溶解させた状態で魚油に混合して使用され、魚油の戻り臭を抑制する。この場合、魚油に混合して脱臭することにより、戻り臭抑制効果が得られる。

【0017】本発明の魚油戻り臭抑制剤の使用量は、魚油に対して0.05~2重量%、好ましくは0.1~1重量%が望ましい。

【0018】本発明の魚油戻り臭抑制剤は、茶抽出物、 δ -トコフェロールを多量に含むトコフェロールならびにアスコルビン酸および/またはその脂肪酸エステルの相乗効果により、魚油の酸化が防止され、戻り臭が抑制される。

【0019】本発明の魚油戻り臭抑制方法において用いられる乳化剤は、前記魚油戻り臭抑制剤を魚油中に均一に分散させるための分散剤として添加するものであり、例えばグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、レシチン等があげられる。乳化剤の添加量は、魚油に対して0.005~0.02重量%、好ましくは0.001~0.01重量%が望ましい。

【0020】溶剤も脱臭する際の魚油戻り臭抑制剤に適当な流動性を持たせて、魚油戻り臭抑制剤を魚油中に均一に分散させるために添加するものであり、例えばエタノール等があげられる。溶剤の添加量は、魚油に対して0.005~0.2重量%、好ましくは0.01~0.1重量%が望ましい。

【0021】乳化剤および溶剤は別々に魚油に添加することもできるが、予め魚油戻り臭抑制剤に両者を混合して溶解ないし乳化した後、混合物を魚油に添加して混合

するのが好ましい。戻り臭抑制剤は魚油を脱臭する前、または脱臭時に添加して脱臭を行う。

【0022】脱臭は油脂の脱臭に採用されている公知の脱臭法が採用できるが、加熱した魚油に水蒸気を吹込み、真空引きする水蒸気蒸留法が好ましい。魚油を水蒸気蒸留する際、真空にすることにより臭い成分が除去されると同時に、魚油戻り臭抑制剤が魚油中に均一に分散する。溶剤は完全に揮散するので、魚油の風味が損われることはない。

【0023】魚油戻り臭抑制剤を乳化剤および溶剤とともに魚油に添加して脱臭することにより、脱臭後に不活性ガスの存在下で添加する場合に比べて、作業性が向上し、しかも抑制剤をより均一に分散することができ、戻り臭抑制効果は高くなる。

【0024】

【発明の効果】本発明の魚油戻り臭抑制剤は、トコフェロール、茶抽出物ならびにアスコルビン酸および/またはアスコルビン酸脂肪酸エステルを成分とするため、これらの相乗効果により魚油特有の戻り臭を長時間にわたって抑制することができる。

【0025】また、本発明の魚油戻り臭抑制方法は、魚油戻り臭抑制剤を乳化剤および溶剤とともに添加して脱臭を行うため、分散性および戻り臭抑制効果もよく、操作も簡便で作業性もよい。

【0026】

【実施例】次に、実施例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これによって限定されるものではない。各例中、%は重量基準である。

【0027】実施例1

ドコサヘキサエン酸(DHA)26.4%、エイコサペンタエン酸(EPA)6.7%を含有する高ドコサヘキサエン酸含有魚油に対して、0.5%の魚油戻り臭抑制剤A(茶抽出物[三井農林(株)製ポリフェノン60、商標]5%、 δ -トコフェロール96%含有天然ミックストコフェロール[エーザイ(株)製イーミックスD、商標]94.6%、アスコルビン酸0.2%、アスコルビン酸ステアリン酸エステル0.2%)を、同じく魚油に対して0.005重量%のモノグリセライド脂肪酸エステルとともに、10倍量のエタノールに混合分散させたものを、脱臭時に添加して、水蒸気蒸留法により脱臭した。

【0028】脱臭前の魚油は酸価0.25、過酸化値8、ヨウ素価194.3、色調28(ロビボンダカラー、Y+10R)、DHA含量26.4%およびEPA含量6.7%であったが、脱臭(190~200℃、3~4mmHg、2時間)により酸価0.1、過酸化値0、ヨウ素価194.1、色調23、DHA含量26.2%およびEPA含量6.6%を示した。

【0029】実施例2

実施例1において、魚油戻り臭抑制剤Aに代えて魚油戻

り臭抑制剤B（実施例1で用いた茶抽出物5%、実施例1で用いた天然ミックストコフェロール94.6%、アスコルビン酸0.4%）を同量用いて同様に脱臭した。脱臭後の魚油の酸価、過酸化値、ヨウ素価、色調、DHA含量およびEPA含量は実施例1の値と同様であった。

【0030】比較例1

実施例1において、魚油戻り臭抑制剤Aに代えて、魚油戻り臭抑制剤C（実施例1で用いた茶抽出物5%、 α -トコフェロール53%、 δ -トコフェロール7%含有 α -リッチトコフェロール〔理研ビタミン（株）製Eオイル805、商標〕94.6%、アスコルビン酸0.2%、アスコルビン酸ステアリン酸エステル0.2%）を同量用いて同様に脱臭した。

【0031】比較例2

実施例1と同じ魚油に対して0.5%の魚油戻り臭抑制*

表 1

	No.	添加物および添加量(重量%)	添 加 方 法
実 施 例	1	戻り臭抑制剤A 0.5	脱臭時に添加
	2	戻り臭抑制剤B 0.5	
比 較 例	1	戻り臭抑制剤C 0.5	
	2	戻り臭抑制剤D 0.5	
	3	サンフード油性 0.25	
	4	サンフード油性 0.25	脱臭後に窒素ガスの存在下で添加
	5	戻り臭抑制剤A 0.5	

【0036】上記各例において、魚油10gを密封できる容器に秤取して60℃恒温槽に保管し、8時間後、16時間後、24時間後の臭い強度を臭いセンサー（（株）ピーアンドエイチラボ製Alabaster-MINI、商標）により調べた。

【0037】また、上記各魚油20gを密封できる容器に秤取り、25℃恒温槽に保管し、3か月後の臭いを専門パネラー5名により判定した。パネラー評価は以下の

*剤D（実施例1で用いた天然ミックストコフェロール99.8%、アスコルビン酸0.2%）を用いて同様に脱臭した。

【0032】比較例3

比較例2において、魚油戻り臭抑制剤Dに代えて茶抽出抗酸化剤（三共（株）製サンフード油性、商標）を0.25%用い、同様に脱臭した。

【0033】比較例4

比較例3と同じ茶抽出抗酸化剤0.25%を脱臭後に窒素ガスの存在下で添加した。

【0034】比較例5

比較例2において、魚油戻り臭抑制剤Dに代えて、実施例1で用いた戻り臭抑制剤Aを0.5%用いて同様に添加した。

【0035】上記各例の試験方法を表1に示す。

【表1】

基準によった。

○：戻り臭を感じない

△：戻り臭を感じる

×：強い戻り臭を感じる

××：強烈な戻り臭を感じる

【0038】その結果を表2に示す。

【表2】

表 2

	No.	臭いセンサー値				3か月後の パネラー 評価	作業性	魚油の濁り
		初期	8hr	16hr	24hr			
実施例	1	425	786	841	923	○	良好	透 明
	2	430	792	875	962	○	良好	透 明
比較例	1	427	1145	1663	2142	×	良好	透 明
	2	418	1667	2614	2951	×	良好	透 明
	3	434	817	963	1219	△	良好	濁 る
	4	434	831	1025	1277	△	悪い	濁 る
	5	433	1131	1491	1854	×	悪い	濁 る

【0039】以上の結果より、実施例1および2の魚油は、60℃に24時間および25℃に3か月間置かれても戻り臭は抑制されていた。また魚油戻り臭抑制剤の添加時の作業性および魚油の濁り具合も、表2に示したように、作業性も良好であり、また魚油も透明であった。

【0040】脱臭時に添加する実施例の方法は、戻り臭抑制剤をエタノールに溶解し、脱臭時に添加することにより、エタノールは除去され、戻り臭抑制剤だけが油脂中に分散する。一方、脱臭後に添加する比較例の方法ではエタノールを使用しないと戻り臭抑制剤の分散が不十分で、完全に分散せず戻り臭抑制効果が十分に機能していない。またエタノールを使用すると分散効果はよくな

るが、エタノールが完全に除去できないために風味に問題が生じる。さらに脱臭後の添加では攪拌が必要となり、不活性ガスの存在下でも酸素遮断が難しい等の問題がある。

【0041】表2中の臭いセンサー値は、香気成分の濃度変化を電導度の変化として電気信号に変換し、臭いの強度として数値で示す分析装置であり、臭いセンサー値は官能的な評価と強い相関を持つ。この臭いセンサー値は脱臭直後の無臭状態で約430を示し、約1000で戻り臭を感じ、2000を越えると刺激臭となるが、実施例1、2では24時間後も1000以下であり、優れた戻り臭抑制効果を示している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C09K 15/34

C11B 3/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

2115-4H